

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-150026

(43)Date of publication of application : 20.11.1981

(51)Int.Cl.

C07C 19/02

C07C 17/16

(21)Application number : 55-052694

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1980

(72)Inventor : HABATA KIICHI
ICHIKAWA KESAJI
SHIMIZU MUTSUO

(54) PREPARATION OF METHYL CHLORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain methyl chloride in high yield and purity, at lower temperatures in a high reaction rate and a longer catalyst life in the reaction of methyl alcohol with hydrogen chloride, by using a quaternary ammonium halide salt as a catalyst.

CONSTITUTION: Methyl alcohol in an amount of about 10W30% excess, is reacted with hydrogen chloride in the presence of a quaternary ammonium halide salt, preferably a quaternary salt of pyridine, more preferably N-methyl pyridinium chloride, at about 100W200°C, preferably 130W150°C, to give methyl chloride at low temperatures at a sufficiently high reaction rate. This method has advantages as follows: very little dimethyl ether is formed as a by-product and the purification after the readily achieved due to the difficult entrainment of the catalyst by the methyl chloride. The catalyst has a very long life, and the reaction volume for a given production may be smaller than the conventional one.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ◎ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
 昭56-150026

⑪ Int. Cl.⁷
 C 07 C 19/02
 17/16

識別記号

庁内整理番号
 7248-471

⑫ 公開 昭和56年(1981)11月20日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑬ 塩化ノケルの製造方法

高崎市下豊岡町673-2

⑭ 特 願 昭55-52694

⑮ 発 明 者 清水睦夫

⑯ 出 願 昭55(1980)4月21日

安中市磯部2-11-20

⑰ 発 明 者 鶴田記一

⑱ 出 願 人 信越化学工業株式会社

高崎市八千代町3-17-4

東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

⑲ 発 明 者 市川今朝治

⑳ 代 理 人 弁理士 山本亮一

特 許 公 報

1. 発明の名称

塩化ノケルの製造方法

2. 発明の要旨

1. 炭素モノケルシラン/メチルシランの存在下に、ノケルモノケルと塩化水素とを反応させることを特徴とする塩化ノケルの製造方法。

3. 発明の有益な効果

本発明は塩化ノケルの製造方法に関するものである。

塩化水素とノケルモノケルとから塩化ノケルを製造する工業的方法としては、(1)アルミナなどの触媒を用いて塩化水素とノケルモノケルとを反応させる方法、および(2)塩化亜鉛などの触媒を用いて塩化水素とノケルモノケルとを反応させる方法が知られている。

しかしながら、(1)の塩化亜鉛法においては、反

応速度を30%乃至50%と比較的速くする必要があり、シロキサンモノケルの触媒が多く、触媒劣化も早いという不都合がある。

また、(2)の炭素モノケル法においては、主成分炭素

モノケルを原料として、上記炭素モノケル法と同様にシロキサンモノケルが触媒として用いられるが、原料炭素モノケルに含有する不純物により生成した水を除去させて高純度の塩化ノケルを得るために多数の乾燥工程を必要とし、また反応速度が小さく、反応温度を高めるとシロキサンモノケルの劣化が著しく、触媒の交換が必要となるという不都合がある。

特許出願の改良品として、メーアトミナに H_2O 、 SiO_2 などのアルミナを添加した触媒を使用する方法(特開昭51-15704号公報)、あるいは特開昭51-15704号公報を改良した触媒を使用する方法(特開昭51-15707号公報)が提案されているが、前者の方法では反応速度が270~370であり、後者の反応速度

15-150026(3)

した。結果は表に示すとおりであった。

ただし、シメサルエーテルの調整はオスグロマ
トグラフにより行つた。

要 素 名	1	2	3	4	5	6	7
温度(℃)	150	150	150	150	150	150	150
圧 力	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧
調整体流量(ℓ)	100	50	100	50	100	100	100
原料供給量 メチルアルコール(ℓ/時)	55.6	55.2	202.2	152.0	79.0	50.3	77.4
酸化剤量(ℓ/時)	45.6	45.6	202.2	152.1	132.2	102.1	84.6
モル比: メチルアルコ ール/酸化剤	1.22	1.22	1.31	1.25	0.68	0.84	1.08
原料供給速度 (h ⁻¹)	50.1	122.2	202.2	202.2	140.2	122.2	102.2
生成したノール量 時間当り(ℓ)	50.6	50.6	204.0	99.0	124.7	124.8	104.0
生成体流量(ℓ/時)	50.6	110.6	202.2	199.2	132.2	122.2	104.0
生成体濃度(%)	92.2	92.2	72.5	61.5			
メチルアルコール収率(%)					100	68.4	85.1
酸化ノール中のメチル アルコール量(%)	120.0	120	300>	300>	300>	300	300

Extract from:

Japanese Unexamined Patent Application 56-150026

Example

5 N-Methylpyridinium chloride was charged to a glass reaction vessel fitted with a glass bubble plate column at the bottom, with internal volume 500 ml and diameter 50 mm; the temperature was raised to 150°C whilst supplying some nitrogen gas from the base of the column
10 through the glass bubble plates; introduction of nitrogen gas was stopped; and reaction was carried out continuously by supplying hydrogen chloride gas and gaseous methyl alcohol through the bubble glass plate from the base of the column, whilst regulating the
15 temperature inside the vessel to 150°C.

The mixture of gases formed which emerged from the top of the reaction vessel were passed through a condenser at -20°C and by-product water and unreacted methyl
20 alcohol were condensed and separated (the condensed liquid also contained hydrogen chloride); the methyl chloride formed was collected in liquid form in a trap cooled with dry ice. The results were as given in the
Table.

25 However, the dimethyl ether measurements were carried out by means of gas chromatography.

Experiment No.	1	2	3	4	5	6	7
Temperature (°C)	150	150	150	150	150	150	150
Pressure	atmospheric	atmospheric	atmospheric	atmospheric	atmospheric	atmospheric	atmospheric
Amount of catalyst prepared (g)	100	50	100	50	100	100	100
Amount of raw material supplied							
Methyl alcohol (g/hour)	50.6	50.2	233.3	152.0	79.0	80.3	77.4
Hydrogen chloride (g/hour)	45.3	45.3	203.3	139.1	138.3	109.1	84.0
Mol ratio: methyl alcohol/hydrogen chloride							
	1.27	1.27	1.31	1.25	0.64	0.84	1.05
Raw material space velocity (h ⁻¹)	631	1259	2880	3825	1402	1232	1057
Amount of methyl chloride produced per hour (g)	60.6	59.6	204.0	99.0	124.7	126.3	104.0
per reaction volume (kg/m ³ .hour)	604	1189	2039	1982	1250	1265	1042
Hydrogen chloride reaction rate (%)	96.2	95.2	72.5	51.5	100	99.4	85.1
Methyl alcohol reaction rate (%)							
Amount of dimethyl ether in methyl chloride (ppm)	1800	700	300>	300>	300>	300	500